

# **MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】

(11)[KOKAI NUMBER]

特 開

Unexamined Japanese

Patent

2000-108289(P2000-108289A) 2000-108289(P2000-108289A)

(43)【公開日】

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

平成12年4月18日(200 April 18, Heisei 12 (2000. 4.18)

0.4.18)

(54)【発明の名称】

により得られる合成皮革

(54)[TITLE OF THE INVENTION]

繊維積層体の製造方法及びそれ Manufacturing method and synthetic leather thereby obtained of fiber laminated body

(51)【国際特許分類第7版】

B32B 27/40

(51)[IPC INT. CL. 7]

B32B 27/40

7/12

7/12

27/12

27/12

C09J175/04

C09J175/04

D06N 3/14

D06N 3/14

[FI]

[FI]

B32B 27/40

B32B 27/40

7/12

7/12

27/12

27/12

C09J175/04

C09J175/04

D06N 3/14

D06N 3/14



【審査請求】 未請求 [REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】

[NUMBER OF CLAIMS] 6

【出願形態】 OL [FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 7

[NUMBER OF PAGES] 7

(21)【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特願平 10-288166

Japanese Patent Application Heisei 10-288166

(22)【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成10年10月9日(199 October 9, Heisei 10 (1998. 10.9)

8.10.9)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000002886

000002886

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

大日本インキ化学工業株式会社

Dainippon Ink & Chemicals Industries

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

竹田 伸吾

Shingo Takeda

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

THOMSON

【氏名】

竹内 秀行

[NAME OR APPELLATION]

Hideyuki Takeuchi

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

山田 勉

Tsutomu Yamada

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

玉木 淑文

Tamaki Yoshifumi •

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(74)【代理人】

(74)[AGENT]

【識別番号】

100088764

[ID CODE]

100088764

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

高橋 勝利

[NAME OR APPELLATION]

Katsutoshi Takahashi

【テーマコード (参考)】

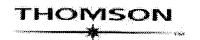
[THEME CODE (REFERENCE)]

4F055

4F055

4F100

4F100



**4J040** 

4J040

#### 【Fターム(参考)】

EA05 EA06 EA07 EA24 FA16 EA07 EA24 FA16 GA02 GA04 **GA02 GA04** 4F100 AK01A AK41 JB05C JK06 JK14 JL11C 4J040 EF001 EF101 EF281 JA03 LA01 LA06 LA08 LA11

MA10 MB02 MB03 NA08 PA30

[F TERM (REFERENCE)]

4F055 AA01 BA12 EA03 EA04 4F055 AA01 BA12 EA03 EA04 EA05 EA06 4F100 AK01A AK41 AK48 AK51A AK51C BA03 AK48 BA07 BA10A BA10B CB00DG01B DG15 AK51A AK51C BA03 BA07 EH461 EJ861 GB90 JB05C JK06 JK14 JL11C BA10A BA10B CB00 DG01B 4J040 EF001 EF101 EF281 JA03 LA01 LA06

DG15 EH461 EJ861 GB90 LA08 LA11 MA10 MB02 MB03 NA08 PA30

(57)【要約】

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

#### 【課題】

本発明の目的は、水性ポリウ 面外観 (表皮層の外観)、風合、 く含まない、あるいはほとんど 含まない繊維積層体の製造方法 and 及びそれにより得られる合成皮 polyurethane 革にある。

# [SUBJECT OF THE INVENTION]

Objective of the invention is in manufacturing レタン樹脂系接着剤を用いる表 method and synthetic leather thereby obtained of fiber laminated body which does not contain 接着強度に優れた有機溶媒を全 at all organic solvent excellent in surface appearance (appearance of epidermis layer) texture which use water-based resin-based adhesive. and adhesive strength, or hardly contains it.

#### 【解決手段】

本発明は、合成樹脂フィルム と繊維基材とを水性ポリウレタ ン樹脂系接着剤を用いてドライ ラミネート法により接着加工す ることを特徴とする繊維積層体 の製造方法及びそれにより得ら れる合成皮革に関する。

### [PROBLEM TO BE SOLVED]

This invention carries out bond machining of synthetic-resin film and the fiber base by the dry-laminate method using water-based polyurethane resin-based adhesive.

It is related with manufacturing method and synthetic leather thereby obtained of fiber laminated body characterized the



る請求項1記載の繊維積層体の 製造方法。

Manufacturing method of fiber laminated body Claim characterized the above-mentioned.

#### 【請求項5】

乾燥処理が、雰囲気温度60 ~150℃であることを特徴と する請求項2記載の繊維積層体 の製造方法。

#### [CLAIM 5]

Drying process is 60 - 150 degrees C of atmospheric temperatures. Manufacturing method of fiber laminated body Claim 2 characterized bγ the above-mentioned.

#### 【請求項6】

請求項1記載の繊維積層体の 製造方法により得られることを 特徴とする合成皮革。

#### [CLAIM 6]

above-mentioned.

It is obtained by manufacturing method of fiber laminated body of Claim 1. Synthetic leather characterized by the

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION **OF** THE INVENTION

#### [0001]

# 【発明の属する技術分野】 本発明は、水性ポリウレタン樹 脂系接着剤を用いた表面状態、 剥離強度、風合に優れた繊維積 層体の製造方法及びそれにより 得られる合成皮革に関する。

#### [0001]

# [TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

This invention relates to manufacturing method and synthetic leather thereby obtained of fiber laminated body excellent in surface state which used water-based polyurethane resin-based adhesive, peeling\_strength, and texture.

#### [0002]

# [0002]

#### 【従来の技術】

皮革の製造方法は、ポリウレタ

## [PRIOR ART]

従来の繊維積層体、例えば合成 Fiber laminated body of past, for example, manufacturing method of synthetic leather, after ン樹脂の有機溶媒溶液を離型紙 applying and drying organic-solvent solution of



上に塗布して乾燥させて表皮層を形成した後、その表皮層上にポリウレタン樹脂の有機溶媒溶液に架橋剤を配合した接着剤を塗布して接着剤層を形成させ、直ちに繊維基材と貼り合わせるウェットラミネート法、あるいは該接着剤層を一旦乾燥させた後に繊維基材と貼り合わせるドライラミネート法のいずれかの方法により製造されている。

polyurethane resin in release paper and forming epidermis layer, on the same epidermis layer, it applies adhesive which mixed crosslinker with organic-solvent solution of polyurethane resin, and forms adhesive layer.

The wet laminating method which bonds with fiber base immediately, or after drying this adhesive layer, bonds with fiber base, it manufactures by method in any one of the dry-laminate methods.

#### [0003]

この製造方法で使用されるポリ ウレタン樹脂の有機溶媒は、通 常数種類混合して用いられるた め、乾燥工程で揮散した有機溶 媒の回収は極めて困難であり、 ほとんど大気中に放出されてき たのが現状である。また、有機 溶媒が揮発するため作業環境も 良好でなく、作業者の健康が懸 念される。加工装置も防爆仕様 が要求されるため、装置の価格 が高くなるという問題がある。 さらに沸点の高い有機溶媒、例 えばDMF (N, N-ジメチル フォルムアミド) が用いられる こともあるが、この場合は沸点 の高い有機溶媒が乾燥後も一部 合成皮革の中に残留し、その毒 性が問題となっている。

#### [0003]

Since organic solvent of polyurethane resin used with this manufacturing method is usually mixed in some numbers and is used, recovery of organic solvent vaporized with drying process is very difficult.

Present condition is that almost has been discharged into atmospheric air.

Moreover, since organic solvent volatilizes, work environment is not good, either, and we are concerned about operator's health.

Since explosion-proof specification is demanded, processing apparatus also has problem that price of apparatus becomes higher.

Furthermore, high organic solvent of boiling point, for example, DMF, (N,N-dimethyl formamide) may be used.

However, also in a part of after drying, high organic solvent of boiling point remains in synthetic leather in this case, and that toxicity poses problem.

[0004]

[0004]



これらの問題を解決すべく、使 用するポリウレタン樹脂を有機 溶媒溶液のタイプから水性タイ プに移行すべく種々の研究がな されているが、いまだ満足すべ き外観と物性を有した合成皮革 は得られていない。この理由と して、通常行われている水性ポ リウレタン樹脂に架橋剤を配合 して増粘させた後に塗布しラミ ネートさせるウェットラミネー ト法では、(1)一定の圧力でラミ ネートした場合、溶剤系と比較 して、繊維基材に接着剤が浸透 し易いあるいは基材の横にはみ 出し易い。(2)乾燥性が遅く、ま た蒸発させた水蒸気が表皮層と 離型紙の間に移行し、一部表皮 層の浮きが生じる等の問題があ ´り、最終的に得られる合成皮革 の表面外観 (表皮層の外観)、風 合、接着強度等の品質が不良と なる問題があった。

[0005]

【発明が解決しようとする課 題】

本発明の目的は、水性ポリウレタン樹脂系接着剤を用いる表面外観(表皮層の外観)、風合、接着強度に優れた有機溶媒を全く含まない、あるいはほとんど含まない繊維積層体の製造方法及びそれにより得られる合成皮革

Various research is made that it should move polyurethane resin to be used to water-based type from type of organic-solvent solution that it should solve these problems.

However, synthetic leather with appearance and physical property which should still be satisfied is not obtained.

As this reason, usually, it is with the wet laminating method which it applies and laminates after letting water-based polyurethane resin currently performed mix and increase crosslinker, (1)

When laminated by fixed pressure, compared with solvent base, adhesive tends to osmose fiber base, or tends to overflow beside base.

(2) Dryability is late and evaporated water vapor moves between epidermis layer and release paper, there are problems, like float of epidermis layer arises in part.

There was problem from which quality, such as surface appearance (appearance of epidermis layer) of synthetic leather eventually obtained, texture, and adhesive strength, becomes unsatisfactory.

[0005]

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

Objective of the invention is providing manufacturing method and synthetic leather thereby obtained of fiber laminated body which does not contain at all organic solvent excellent in surface appearance (appearance of epidermis layer) and texture which use water-based polyurethane resin-based



を提供することにある。

adhesive, and adhesive strength, or hardly contains it.

[0006]

[0006]

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決 する為、繊維積層体の製造方法 明を完成するに至ったものであ る。

#### [MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

Present inventors came to perfect this invention about manufacturing method of fiber laminated について鋭意研究の結果、本発 body as a result of earnest research in order to solve the above-mentioned problem.

#### [0007]

即ち、本発明は、合成樹脂フィ ルムと繊維基材とを水性ポリウ レタン樹脂系接着剤を用いてド ライラミネート法により接着加 工することを特徴とする繊維積 層体の製造方法、好ましくはド ライラミネート法が、合成樹脂 フィルムまたは繊維基材に水性 dry-laminate ポリウレタン樹脂系接着剤を塗 water-based 性ポリウレタン樹脂系接着剤か ら水分を蒸発させた後、直ちに 合成樹脂フィルムと接着基材を 貼り合わせて接着することを、 好ましくは合成樹脂フィルムが ポリウレタン樹脂であること、 好ましくは水性ポリウレタン樹 脂系接着剤が、水性ポリウレタ ン樹脂とポリイソシアネート化 合物とを必須成分とすること、 好ましくは乾燥処理が、雰囲気 温度60~150℃であること

#### [0007]

That is, this invention carries out bond machining of synthetic-resin film and the fiber base by the dry-laminate method using water-based polyurethane resin-based adhesive.

Manufacturing method of fiber laminated body characterized by the above-mentioned, after the method preferably applies polyurethane resin-based 布した後、乾燥処理を行い、水 adhesive to synthetic-resin film or fiber base, performs drying process, after evaporating water component from water-based polyurethane resin-based adhesive, bonding and attaching synthetic-resin film and bond base immediately, preferably it is synthetic-resin film is polyurethane resin, preferably it is that water-based polyurethane resin-based adhesive has water-based polyurethane resin and polyisocyanate compound essential as an preferably drying process is 60 - 150 degrees C of atmospheric temperatures.

を特徴とする繊維積層体の製造 It provides manufacturing method of fiber



方法及びそれによって得られる 合成皮革を提供するものであ る。

laminated body characterized the above-mentioned. and synthetic leather obtained by it.

[0008]

# [8000]

#### 【発明の実施の形態】

本発明で用いられる合成樹脂フ  $5 \sim 50 \mu \text{ m} \text{ cos}$ 

ィルムとは、一般の合成樹脂よ り形成されるフィルムで特に限 定されるものではないが、例え ばポリウレタン樹脂フィルム、 フッ素樹脂フィルム、ポリエス テル樹脂フィルム、エチレン酢 ビ樹脂フィルム、オレフィン樹 脂フィルム等が挙げられる。合 成皮革を作成する場合には、ポ リウレタン樹脂の有機溶媒溶液 あるいは水分散液にて形成され たフィルムであり、ポリウレタ ン樹脂の組成は特に限定されな い。好ましくは水系ポリウレタ ン樹脂で得られる合成樹脂フィ ルムである。かかる合成樹脂フ ィルムの厚みは、好ましくは5  $\sim 100 \mu m$ 、より好ましくは

#### [0009]

本発明で用いられる繊維基材と は、一般に用いられる繊維基材 であれば全て特に制限なく使用 することができる。その材質は、 例えば、ポリアミド、ポリエス テル、ポリアクリルなどの合成 繊維およびこれらの改良繊維;

#### [EMBODIMENT OF THE INVENTION]

Although not limited in particular with film formed from synthetic resin with common synthetic-resin film used by this invention, polyurethane-resin film, fluororesin polyester-resin film, ethylene vinyl-acetate resin film, olefine-resin film, etc. are mentioned, for example.

When making synthetic leather, it is film formed organic-solvent solution or aqueous dispersion of polyurethane resin.

Composition in particular of polyurethane resin is not limited.

Preferably it is synthetic-resin film obtained by water-based-polyurethane resin. Thickness of this synthetic-resin film, preferably it is 5 to 100 micrometer, more preferably, it is 5 to 50 micrometer.

#### [0009]

If fiber base used by this invention is fiber base generally used, particularly it can use all that there is nothing limited.

The same material is synthetic fiber, such as polyamide, polyester, and polyacryl, and these improvement fiber.;

Natural fiber, such as sheep wool, silk, cotton,



羊毛、絹、木綿、麻などの天然 and hemp; 繊維;アセテート、レーヨンな これらの混用繊維からなる織編 布、不織布等の繊維シート状物 が挙げられる。更に、これら繊 維シート状物に有機溶媒系ある いは水性ポリウレタン樹脂がコ ーティング加工(発泡コーティ ングも含む)あるいは含浸加工 されてマイクロポーラスを形成 したものも挙げられ、本発明に おいては特に好ましくはマイク ロポーラスを有する繊維シート 状物である。本発明におけるマ イクロポーラスとは、付着した 樹脂中に均一な多数の孔が分散 している状態を示す。尚、繊維 の太さおよび形状は特に限定さ れず、極細繊維を用いることも 可能である。例えば、極細繊維 化に際して海島型、分割または 剥離型、直紡型いずれの繊維を 用いても良く、海島繊維を使用 する場合、極細化方法としては 海成分又は島成分をトルエン等 の溶剤処理による溶解溶出法、 アルカリ等による分解溶出法な どが挙げられるが、極細化方法 について特に限定されるもので はない。更に、床革等の天然皮 革素材を繊維基材に使用するこ ともできる。

Fiber-sheet-like things which are made up of どの半合成繊維など、あるいは these mixed use fiber, such as semisynthetic fibers, such as acetate and rayon, such as woven knitted fabric and nonwoven fabric, are mentioned.

> Furthermore, organic-solvent type or water-based polyurethane resin is fiber-sheet-like thing which coating processing (it also includes foaming coating) or thing which impregnation machining was carried out and formed micro porousness is also mentioned to these fiber-sheet-like thing, and has micro porousness most preferably in this invention.

> Micro porousness in this invention shows the state where hole of uniform many is dispersing in adhering resin.

In addition, in particular size and shape of fiber are not limited, but can also use ultra fine fiber. For example, it is sea-island type in the case of ultra-fine-fiber-izing, partition or exfoliated type. direct-spun type which fiber it may use, when sea-island fiber is used, it is melting elution method according sea ingredient or island ingredient to solvent treatment of toluene etc. as the refinement method very much, degradation elution method by alkali etc. is mentioned.

However, it is not limited in particular about the ultra-fine-ized method.

Further, it can also use natural-leather raw materials, such as split leather, for fiber base.

[0010]

本発明における水性ポリウレタ Water-based

[0010]

polyurethane resin-based



ン樹脂系接着剤は、本発明の目 的である、乾燥後に比較的低温 の雰囲気下においても十分な初 期接着性を有し、かつラミネー ト後は溶剤系接着剤と同等の接 着性能を発現させるために、好 ましくは水性ポリウレタン樹脂 とポリイソシアネート化合物と からなる。特に水性ポリウレタ ン樹脂としては、好ましくはポ リウレタン樹脂の軟化温度が8 0℃以下のものであり、かつ8 0℃におけるその溶融粘度が1  $0^5$ Pa・s以下のものであり、 かつ該ポリウレタン樹脂がポリ イソシアネート化合物と反応し て硬化した後の軟化温度が好ま しくは120℃以上となるもの である。

[0011]

adhesive in this invention is objective of the invention, in order that are after drying alike, and it may have sufficient initial-stage adhesion and after lamination may let adhesive ability equivalent to solvent-based adhesive express also in comparatively low temperature ambient atmosphere, preferably it is made up of water-based polyurethane resin and polyisocyanate compound.

Preferably particularly as a water-based polyurethane resin, softening temperature of polyurethane resin is 80 degrees C or less.

And the same melt viscosity in 80 degrees C is below 10<sup>5</sup>Pa\*s.

Preferably softening temperature after polyurethane resin of parenthesis reacts with polyisocyanate compound and hardens becomes 120 degrees C or more.

#### [0011]

When softening temperature of this polyurethane resin exceeds 80 degrees C, or when the same melt viscosity in 80 degrees C exceeds 10<sup>5</sup>Pa\*s, synthetic-resin film and fiber base are laminated and fiber laminated body, especially synthetic leather are manufactured, the viscidities of adhesive layer run short, wettabilities with respect to synthetic-resin film which is adherend, or fiber base run short, and sufficient initial-stage adhesion is not acquired. More preferably, softening temperature of polyurethane resin is 50 degrees C or less. And the same melt viscosity in 50 degrees C is below 10<sup>5</sup>Pa\*s.



<sup>5</sup>Pa・s以下である。

#### [0012]

本発明でいうところの軟化温度 及び溶融粘度は、高化式フロー テスターを使用して、荷重10 kgf、内径1mmかつ長さ1 mmのオリフィスを使用し、昇 温速度3℃/分で測定した時の 流動開始温度及び溶融粘度を指 すものである。

#### [0013]

また本発明の水性ポリウレタン 樹脂は、好ましくはポリウレタ ン樹脂の軟化温度が80℃以下 で、かつ80℃における溶融粘 度が10<sup>5</sup>Pa・s以下のもので あり、更にポリイソシアネート 化合物と反応して硬化した後の 軟化温度を好ましくは120℃ 以上とするために、ポリウレタ ン樹脂の分子中にイソシアネー ト基と反応し得る活性水素基を 少なくとも2個以上含有するの が好ましく、かかる活性水素基 1 当量当たりの固形分重量とし ては、1,000~20,00 0 である事が好ましい。活性水 素基1当量当たりの固形分重量 が1,000未満の場合は、合 成樹脂フィルムや繊維基材に対 する濡れ性は良くなるものの、 繊維基材への浸透が起こり、ま た凝集力が低すぎて初期接着 力、接着耐久性ともに不十分で

#### [0012]

High chemical-formula flow tester is used for softening temperature and melt viscosity as used in the field of this invention, and orifice of load 10kgf, internal diameter 1 mm, and length 1 mm is used for them, and they point out flow beginning temperature and melt viscosity when measuring with temperature increase rate of 3 degree-C/min.

#### [0013]

Moreover, preferably softening temperature of polyurethane resin is 80 degrees C or less, and melt viscosity in 80 degrees C of water-based polyurethane resin of this invention is below 10<sup>5</sup>Pa\*s.

Furthermore, in order to make softening temperature after reacting with polyisocyanate compound and hardening into 120 degrees C or more preferably, it is desirable to contain in molecule of polyurethane resin at least 2 or more of active-hydrogen group which can react with isocyanate group, and it is desirable as a solid-content weight per this active-hydrogen group 1 equivalent that it is 1,000-20,000.

When solid-content weight per active-hydrogen group 1 equivalent is less than 1,000, although wettability with respect to synthetic-resin film or fiber base becomes better, permeation in fiber base takes place, and cohesion is too low and initial-stage adhesive strength and bond durability are inadequate.

Most preferably, it is 1,500-15,000.



ある。特に好ましくは、1, 500~15, 000である。

#### [0014]

本発明の水性ポリウレタン樹脂 系接着剤を構成するポリイソシ アネート化合物としては、ポリ・resin-based イソシアネート化合物単独、あ るいはこれらのイソシアヌレー ト型あるいはビューレット型の 少なくとも3官能以上のポリイ ソシアネート化合物、あるいは 2 官能以上のポリオール等の活 性水素含有化合物との反応によ り得られる末端イソアネート基 含有ウレタンプレポリマー等の 実質的に疎水性のポリイソシア ネート類;これらポリイソシア ネート類に乳化剤を配合して水 に分散できるようにしたもの; カルボキシル基含有化合物、ス ルホン酸基含有化合物、あるい はノニオン性基含有化合物をポ リイソシアネート類に共重合し て得られる自己乳化性の親水性 ポリイソシアネート類:並びに これらの混合物が挙げられる。

#### [0015]

かかるポリイソシアネート化合物は、最終的に得られる繊維積層体、特に合成皮革の耐湿熱性等の接着耐久性を発現するために、前記水性ポリウレタン樹脂との硬化により硬化後の軟化温度が120℃以上になるように

#### [0014]

As а polyisocyanate compound which comprises water-based polyurethane adhesive of this invention, polyisocyanate compound independence, such isocyanurate types, or burette types is substantially hydrophobic polyisocyanates. such as terminal isocyanate-group content urethane prepolymer obtained by reaction with active-hydrogen content compounds, such as polyisocyanate compound more trifunctional, or polyol more than bifunction, at least.;

Thing mixes emulsifier with these polyisocyanates and it enabled it to disperse in water;

Hydrophilic polyisocyanates of self\_emulsifiability obtained by copolymerizing carboxyl group-containing compound and sulphonic-acid-group content compound or nonionic group content compound to polyisocyanates;

And these blends are mentioned.

#### [0015]

Since bond durability, such as the moisture and heat resistance of fiber laminated body eventually obtained, especially synthetic leather, is expressed, as for this polyisocyanate compound, it is desirable to mix so that softening temperature after hardening may become 120 degrees C or more according to



ましくは140℃以上である事 が望ましい。

配合する事が望ましい。更に好 hardening with said water-based polyurethane resin.

> It is desirable that it is 140 degrees C or more preferably.

#### [0016]

かかる軟化温度にするための前 記水性ポリウレタン樹脂とポリ イソシアネート化合物との配合 比は、100/1~100/3 O (固形分重量比) が好ましく、 更には100/2~100/2 0 (固形分重量比) が特に好ま しい。

#### [0016]

Compounding ratio of said water-based polyurethane resin and polyisocyanate compound for making it this softening temperature, 100/1-100 / 30 (solid-content weight ratio) are desirable, furthermore. 100/2-100 / 20 (solid-content weight ratio) are especially preferable.

#### [0017]

本発明の水性ポリウレタン樹脂 系接着剤には、本発明の効果を 損なわない範囲において、水に 加えてその他の水性分散体や水 分散液、例えば酢ビ系、エチレ ン酢ビ系、アクリル系、アクリ ルスチレン系等のエマルジョ ン;スチレン・ブタジエン系、 アクリロニトリル・ブタジエン 系、アクリル・ブタジエン系等 のラテックス;ポリエチレン系、 ポリオレフィン系等のアイオノ マー:ポリエステル、ポリウレ タン、ポリエチレン、ポリアミ ド、エポキシ樹脂等の各種水性 分散体、水分散液を併用しても よい。

#### [0017]

In range which does not impair effect of this invention in water-based polyurethane resin-based adhesive of this invention, it adds to water and they are emulsions, such as other aqueous dispersion, aqueous dispersion, for example, vinyl-acetate type, ethylene vinyl-acetate type, acrylic type, and acryl styrene type.;

Latexes, such as styrene butadiene type, acrylonitrile butadiene type, and acryl butadiene type;

lonomers, such as polyethylene type and polyolefin type:

It may use together various dispersions, such as polyester, polyurethane. polyethylene, polyamide, and epoxy resin, and aqueous dispersion.

#### [0018]

また、各種添加剤を添加するこ

#### [0018]

Moreover, it can also add various additive



ともでき、例えば、ジブチル錫 ラウレート等のウレタン化触 媒;酸化防止剤、耐光安定剤、 紫外線吸収剤等の各種安定剤; フッ素系、アセチレングリコー absorber; ル系、あるいはシリコーン系の 各種レベリング剤;鉱物油系、 シリコーン系等の消泡剤、可塑 剤、粘着付与性樹脂、顔料等の 着色剤、可使時間延長剤等を配 合して使用することもできる。

agents, for example, is urethanaized catalyst of dibutyl tin laurate etc.;

Various stabilizers, such as antioxidant, light-resistant stabilizer, and ultraviolet

Various leveling agents of fluorine type, acetylene glycol type, or silicone type;

It can also use it, being able to mix tinction, such as antifoamers. such as straight-mineral-oil type and silicone type, plasticizer, adhesion providing property resin, and pigment, pot-life-extending agent, etc.

#### [0019]

更に、本発明の水性ポリウレタ ン樹脂系接着剤は、必要に応じ てアルカリ増粘型あるいはウレ ·タン系、ポリエーテル系等の会 合型等の各種増粘剤を配合し て、各種塗工方法に応じた粘度 に調整して使用される。

#### [0019]

Furthermore, water-based polyurethane resin-based adhesive of this invention mixes various thickeners, such as associated types, such as alkali viscosifying type or urethane type, and polyether type, as required, and is used, adjusting to viscosity according to the various coating method.

#### [0020]

本発明におけるドライラミネー ト法とは、合成樹脂フィルムま たは繊維基材に水性ポリウレタ ン樹脂系接着剤を塗布した後、 乾燥処理を行い、水性ポリウレ タン樹脂系接着剤から水分を蒸 発させた後、直ちに合成樹脂フ イルムと繊維基材を貼り合わせ て接着することをいう。

#### [0020]

After the dry-laminate method in this invention performs drying process after applying water-based polyurethane resin-based adhesive to synthetic-resin film or fiber base, and it evaporates water component from water-based polyurethane resin-based adhesive, it means bonding synthetic-resin film and fiber base immediately, and attaching.

#### [0021]

本発明における繊維積層体と

#### [0021]

lt is what bonded above-mentioned は、上記の合成樹脂フィルムと synthetic-resin film and above-mentioned fiber



り合わせたもので、例えば合成 皮革、透湿防水素材、クロス壁 ラグライダー・ヨット等のセー ル、テント、床材等が挙げられ、 好ましくは合成皮革である。

繊維基材を前記接着剤により貼 base with said adhesive, for example, sails, such as synthetic leather, moisture-permeable waterproof raw material, cross wallpaper, 紙、カーテン、車輌内装材、パ curtain, vehicle interior material, and paraglider yacht, tent, flooring, etc. are mentioned, and, preferably fiber laminated body in this invention is synthetic leather.

#### [0022]

本発明における合成皮革とは、 繊維積層体のうち、合成樹脂フ ィルムがポリウレタン樹脂フィ ルムで、接着剤がポリウレタン 樹脂系接着剤からなるもので、 繊維基材は上記の繊維基材であ ればいずれでも構わない。

#### [0023]

本発明の接着加工とは、ドライ ラミネート法である。即ち、該 dry-laminate method. 接着することである。

#### [0024]

水性ポリウレタン樹脂系接着剤 の塗布方法は、従来公知のいず れの方法でもよく、例えば、グ ラビアロール、リバースロール、 ロッド、ナイフオーバーロール、 スプレーなどによる途布方法が 挙げられるが、ナイフオーバー ロールによる塗布が好ましく、 塗布厚みは、乾燥後で5~10 0 μ m となればよく、好ましく は5~50 $\mu$ mである。また、

#### [0022]

Synthetic-resin film of synthetic leather in this invention is polyurethane-resin film among fiber laminated bodies, and adhesive is made up of polyurethane resin-based adhesive.

As long as fiber base is the above-mentioned fiber base, any are sufficient as it.

#### [0023]

Bond machining of this invention is the

接着剤を該フィルム又は該基材 That is, it is applying this adhesive to this film or に塗布し、乾燥し、貼り合わせ this base, and drying and carrying out bonding bond.

#### [0024]

Conventionally well-known any method is sufficient as coating method of water-based polyurethane resin-based adhesive, example, coating method by photogravure roll, reverse roll, rod, knife over roll, spray, etc. is mentioned.

However, spreading with knife over roll is desirable, and, preferably spreading thickness is 5 to 50 micrometer that what is necessary is to just be set to 5 to 100 micrometer by after drying.



該接着剤の塗布面は、合成樹脂 フィルムあるいは繊維基材のいずれでも構わないが、通常好ま しくは、合成樹脂フィルム上に 塗布される。

#### [0025]

水性ポリウレタン樹脂系接着剤 の乾燥方法は、従来公知の乾燥 方法であれば広く使用すること ができる。例えば、熱風乾燥機、 赤外線照射式乾燥機、マイクロ 波照射式乾燥機、あるいは、こ れらのうち少なくとも2種類以 上を併用した乾燥装置等を挙げ ることができる。乾燥条件は、 該水性ポリウレタン樹脂系接着 剤中の水分が蒸発するのに必要 な条件であれば特に限定はな く、一般に60~150℃で1 0秒~2分間程度乾燥される。 ただし過乾燥は、合成樹脂フィ ルム、繊維基材、接着剤層の熱 劣化、変質を起こすだけでなく、 水性ポリウレタン樹脂とポリイ ソシアネート化合物の硬化反応 を促進し接着不良を起こすため 好ましくなく、また乾燥不足の 場合には水分が十分に蒸発せ ず、表皮層の浮き、繊維基材へ の樹脂の浸透が大きく十分な接 着力が得られない等の問題を引 き起こす。乾燥条件は70~1 30℃で20秒~1分間程度の 乾燥が好ましい。

Moreover, any of synthetic-resin film or fiber base are sufficient as coated surface of this adhesive.

However, preferably it is usually applied on synthetic-resin film.

#### [0025]

If it is conventionally well-known drying method, it can use widely drying method of water-based polyurethane resin-based adhesive.

For example, it can mention hot air dryer, infrared irradiation type drying machine, microwave irradiation type drying machine, or drying apparatus that used together at least 2 or more types among these.

If drying conditions are conditions required since water component in this water-based polyurethane resin-based adhesive evaporates, there will be no limitation in particular, generally it dries for 10 second-2 minutes at 60 - 150-degrees C.

However, over-drying, not only cause synthetic-resin film, fiber base, thermal deterioration of adhesive layer, and deterioration, it is not desirable in order to promote hardening reaction of water-based polyurethane resin and polyisocyanate compound and to start adhesive agent, moreover, when drying is insufficient, water component does not fully evaporate, float of epidermis layer, permeation of resin to fiber base is greatly.

Sufficient adhesive strength is not obtained. It causes problem of these etc.

Drying conditions have desirable drying for 20 second-about 1 minute at 70 - 130 degrees C.



### [0026]

かくして形成された接着剤層 は、引き続き合成樹脂フィルム あるいは繊維基材と重ね合わ せ、圧着ロールにより好ましく  $\sharp 0.1 \sim 30 \,\mathrm{kg}\,\mathrm{f/cm^2}$ の圧力でドライラミネートさ れ、十分な初期接着性を有する 繊維積層体、特に合成皮革が得 られる。その後、引き続き、必 要に応じて好ましくは20~6 0℃の雰囲気下でエージングさ せる事により、水性ポリウレタ 合物との硬化反応を完結させ、 更に、強固な接着性、すなわち 耐湿熱性、耐寒性、耐熱性、耐 水接着性が得られる。

#### [0027]

積層体、特に合成皮革は、更に、 をしても構わない。

#### [0028]

#### 【実施例】

以下に本発明を実施例により説 明するが、本発明は実施例のみ 施例中の「部」は、「重量部」を 示す。

[0029]

#### [0026]

Adhesive layer formed in this way should laminate with synthetic-resin film or fiber base succeedingly, preferably dry laminate is carried out by pressure of 0.1-30kgf/cm<sup>2</sup> with crimping roll, fiber laminated body which has sufficient initial-stage adhesion, especially synthetic leather are obtained.

After that, it completes hardening reaction of water-based polyurethane resin and polyisocyanate compound succeedingly by preferably making it age in 20 - 60-degree C ambient atmosphere as required.

ン樹脂とポリイソシアネート化 Furthermore, firm adhesion, i.e., moisture and heat resistance, low temperature resistance, heat resistance, and water-resistant adhesion are acquired.

#### [0027]

また本発明により得られた繊維 Moreover, fiber laminated body obtained by this invention, especially synthetic leather may carry 表面処理、揉み加工等の後加工 out post processings, such as surface treatment and rolling machining, further.

#### [0028]

#### [EXAMPLES]

Example demonstrates this invention below. This invention is not limited only to Example. に限定されるものではない。実 "Part" in Example shows "weight-part."

[0029]



作成例

(基材1) 市販のナイロントリ コット起毛布

(基材2) 市販のテトロン/レ ーヨン起毛布を10%DMF水 溶液に浸漬し、ウエットピック アップが80%となるように絞 り前処理を行った。その起毛布

上にクリスボン 8006HV (溶剤系ポリウレタン樹脂 大 日本インキ化学工業(株)製) / クリスボン MP-870 (溶剤 系ポリウレタン樹脂 大日本イ ンキ化学工業(株)製) /クリス ボンアシスター SD-7 (湿式 加工用成膜助剤 大日本インキ 化学工業(株)製) /クリスボン アシスターSD-11 (湿式加 工用成膜助剤大日本インキ化学 工業(株)製) /ダイラック L-5442 (黒顔料 大日本イン キ化学工業(株)製) / DMF= 70/30/1/1/1/10 0(部)で配合した配合液を1. 000g/m² 塗布した。塗布 後、直ちに30℃に調整した1 0%DMF水溶液中に5分間浸 漬し、ポリウレタン樹脂を成膜 させた。次いで60℃の温水中 で、DMFが完全に抽出される まで20分間洗浄した。その後 マングルロールで絞り、12 0℃の乾燥機で20分間乾燥し

繊維基材(以下基材という)の Example of creation of fiber base (henceforth base)

(Base 1)

Commercial nylon tricot pile fabric

(Base 2)

It immerses commercial Tetron / rayon pile fabric in DMF aqueous solution 10%, it drew that wet pickup became 80%, and performed pretreatment.

It is CRISVON SD-7 (film-forming assisting agent for wet machining) on the same pile 8006HV (made by solvent-based fabric. polyurethane-resin Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) / CRISVON MP-870 (made by solvent-based polyurethane-resin Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) / CRISVON assistor

Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make / CRISVON assistor **SD-11** (film-forming assisting-agent Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make for wet machining) / die rack

Compounded liquid mixed by L-5442 (made by black-colors Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) / DMF=70/30/1/1 / 1/100 (part)

It 1,000 g /m<sup>2</sup>-applied.

It immersed for 5 minutes after spreading in 10% DMF aqueous solution immediately adjusted to 30 degrees C, and formed polyurethane resin into a film.

Subsequently, in 60-degree C warm water, it washed for 20 minutes until DMF was extracted completely.

After that, it drew with mangle roll, and dried for 20 minutes with 120-degree C drying machine.

た。



#### [0030]

(基材3)目付100g/m²(のポリエステル不織布にクリス | ボン MP-105(溶剤系ポリ f ウレタン樹脂 大日本インキ化 M 学工業(株)製) / ダイラック L (-6001(黒顔料 大日本イ C ンキ化学工業(株)製) / DMF / =100/5/100(部)で [

配合した配合液を含浸し、不織布厚の90%の厚みで絞った。 絞り後直ちに30℃に調整した 10%DMF水溶液中に5分間 浸漬しポリウレタン樹脂を成膜 させた。次いで60℃の温水中 でDMFが完全に抽出されるま で20分間洗浄した。その後マ ングルロールで絞り、120℃ の乾燥機で20分間乾燥した。

#### [0030]

(Base 3)

のポリエステル不織布にクリス It is CRISVON to polyester nonwoven fabric of ボン MP-1 0 5 (溶剤系ポリ fabric-weight 100 g /m²

MP-105

(Made by solvent-based polyurethane-resin Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

Die rack

L-600

1

(Made by black-colors Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

1

DMF=100/5/100 (part)

It impregnated mixed compounded liquid and drew by 90% of thickness of nonwoven-fabric thickness.

In 10% DMF aqueous solution immediately adjusted to 30 degrees C after dapple, it immersed for 5 minutes and formed polyurethane resin into a film.

Subsequently, it washed for 20 minutes until DMF was completely extracted in 60-degree C warm water.

After that, it drew with mangle roll, and dried for 20 minutes with 120-degree C drying machine.

#### [0031]

(基材4) 基材3にクリスボン MP-105(溶剤系ポリウレタン樹脂 大日本インキ化学工業 (株)製)/クリスボン MP-28 5(溶剤系ポリウレタン樹脂大 日本インキ化学工業(株)製)/ クリスボンアシスター SD-7

#### [0031]

(Base 4)

It is CRISVON MP-105 (solvent-based polyurethane resin) to base 3. /CRISVON by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. MP-285 (made by solvent-based polyurethane-resin Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) / CRISVON assistor SD-7 (Film-forming assisting-agent



インキ化学工業(株)製) /クリ スボンアシスターSD-17 インキ化学工業(株)製) /ダイ ラック L-6001 (黒顔料 大日本インキ化学工業(株)製) /DMF = 60/40/2/3/20/60(部)で配合した 配合液を1,000g/m²塗布 した。塗布後直ちに30℃に調 整した10%DMF水溶液中に/ 5分間浸漬しポリウレタン樹脂 を成膜させた。次いで60℃の 温水中でDMFが完全に抽出さ れるまで20分間洗浄した。そ の後マングルロールで絞り、1 20℃の乾燥機で20分間乾燥 した。

(湿式加工用成膜助剤 大日本 Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make for wet machining) / CRISVON assistor SD-17 (film-forming assisting agent for wet machining) (湿式加工用成膜助剤 大日本 /die rack by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. It 1,000 g /m²-applied compounded liquid mixed by L-6001(made by black-colors Ink & Chemicals, Inc.)/DMF=60/40/2/3/20/60 (part).

> In 10% DMF aqueous solution immediately adjusted to 30 degrees C after spreading, it immersed for 5 minutes polyurethane resin into a film.

Subsequently, it washed for 20 minutes until DMF was completely extracted in 60-degree C warm water.

After that, it drew with mangle roll, and dried for 20 minutes with 120-degree C drying machine.

#### [0032]

(基材5)目付100g/m<sup>2</sup> ール DLV (水性ポリウレタン fabric-weight 100 g /m². 樹脂 バイエル社製) /MT-30 (感熱凝固剤 大日本イン キ化学工業(株)製) /水=50 /4/46 (部) となるように thermosensitive coagulant 布厚の90%の厚みで絞った。 絞り後、直ちに90℃の飽和蒸 気中に1分間静置し、ポリウレ タン樹脂を凝固させた。次いで 1 2 0 ℃の乾燥機で2 0 分間乾 coagulated polyurethane resin. 燥した。

#### [0032]

(Base 5)

のナイロン不織布にインプラニ It is INPURANIIRU to nylon nonwoven fabric of It impregnates compounded liquid mixed so that it might be set DLV(made by water-based polyurethane-resin Bayer)/MT-30 (made by Dainippon Ink & 配合した配合液を含浸し、不織 Chemicals, Inc.) / water =50/4/46 (part), it drew by 90% of thickness of nonwoven-fabric thickness.

> It stands for 1 minute in 90-degree C saturated steam immediately after diaphragm.

> Subsequently, it dried for 20 minutes with 120-degree C drying machine.



#### [0033]

(基材6) 市販のテトロン/レ ーヨン起毛布に、インプラニー ル DLV(水性ポリウレタン樹 脂 バイエル社製) / F-1 (整 大日本インキ化学工業 (株)製) / 4%カルボキシメチ ルセルロース水溶液=100/ 5/1 (部) となるように配合 した配合液を機械発泡(発泡倍 率2倍) させたものを1000 g/m²塗布した。塗布後直ちに 100℃の乾燥機で弱風下4分 間、150℃の乾燥機で強風下 3分間乾燥を行った。得られた 基材を温度130℃で熱カレン ダー処理した。

#### [0034]

(基材7) 基材5を用いた他は 基材6と同様に加工を行った。

#### [0035]

(実施例1)インプラニール D LV(水性ポリウレタン樹脂 バイエル社製) /インプラニー ル DLF(水性ポリウレタン樹 / 脂 バイエル社製) / DEXC INPURIIRU 日本インキ化学工業(株)製) / ハイドラン W L アシスターW black-colors 1 (レベリング剤 大日本インキ Inc.) / Hydran 化学工業(株)製) /ハイドラン leveling-agent

#### [0033]

(Base 6)

To commercial Tetron / rayon pile fabric, it is **INPURANIIRU** It 1000 g /m<sup>2</sup>-applied that to which it carried out machine foaming (expansion-ratio double) of the compounded liquid mixed so that it might be set to DLV(made water-based polyurethane-resin Bayer)/F-1(made by foam-regulating-agent Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)/4% carboxymethylcellulose aqueous solution =100/5/1 (part). Immediately after spreading, with 100-degree C

drying machine, under breeze, for 4 minutes, 150-degree C drying machine performed drying for bottom 3 minutes of strong wind.

It carried out heat calender treatment of the obtained base at temperature of 130 degrees C.

#### [0034]

(Base 7)

It used base 5 and also performed machining like base 6.

#### [0035]

(Example 1)

INPURANIIRU DLV (made by water-based polyurethane-resin Bayer)

EL HR (水分散性黒顔料 大 DLF(made by water-based polyurethane-resin Bayer)/DEXCEL HR (made by water-dispersible Dainippon Ink & Chemicals. WL Reed star W1 (made by Dainippon Ink & Chemicals.



WL アシスターD1 (消泡剤 Inc.) / Hydran 大日本インキ化学工業(株)製) **/ハイドラン WL アシスター** T1 (ウレタン系増粘剤 大日 本インキ化学工業(株)製) = 7 0/30/15/0.2/0.3/2(部)で配合した表皮層(合 成樹脂フィルム) 用配合液を離 型紙(DN-TP-APW DE-7 大日本印刷・味の素製)上に 塗布厚100μm (wet) で **塗布した。直ちにワーナーマチ** スで70℃で1分間予備乾燥 し、その後120℃で2分間乾 燥を行いポリウレタン樹脂フィ ルム(以下表皮層という)を得 た。その上にハイドラン WLA 301 (水性ポリウレタン樹脂 大日本インキ化学工業(株)製 Corless) の溶融粘度60,000Pa・ s) /ハイドラン WL アシス ターC1 (水分散性ポリイソシ Reed star C1 アネート固形分100wt%, N CO含量16~18wt% 大日 本インキ化学工業(株)製) /ハ イドラン WL アシスターT1 / (ウレタン系増粘剤 大日本イ ンキ化学工業(株)製) = 100 /10/2(部)で配合した接 Inc.) =100/10/2 着剤配合液を塗布厚120μm (wet)で塗布した。塗布後 ワーナーマチスで70℃で1分 ート)を行った。その後、12

WL Reed star D1 (made by antifoamer . Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) / Hydran WL Compounded liquid for epidermis layers (synthetic-resin film) mixed by assistor T1(made by urethane type thickener Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) =70/30/15/0.2/0.3/2 (part)

It applied by 100 micrometer (wet) of spreading thickness on release paper (DN-TP-APW DE-7

Dai Nippon Printing and Ajinomoto make).

It carries out predrying for 1 minute at 70 degrees C by Warner Matisse immediately, after that, it performed drying for 2 minutes at 120 degrees C, and obtained polyurethane-resin film (henceforth epidermis layer).

It is Hydran on it. WLA 301 (softening temperature by water-based polyurethane-resin Dainippon Ink & Chemicals, Inc. of 40 degrees

軟化温度40℃以下、50℃で 50-degree C melt viscosity of 60,000 Pa.s / Hydran

WL

(100 wt% of water-dispersible polyisocyanate solid contents MCO content of 16 to 18 wt% Dainippon Ink & Shemicals, Inc. make)

Hydran WL Reed star T1(made by urethane type thickener Dainippon Ink & Chemicals.

It applied adhesive compounded liquid mixed in (part) by 120 micrometer (wet) of spreading thickness.

間乾燥を行い、乾燥直後に基材 Warner Matisse after spreading performed 1の貼り合わせ(ドライラミネ drying for 1 minute at 70 degrees C, and it performed bonding (dry laminate) of base 1



0℃で2分間キュアリングを行 immediately after drying. い、さらに40℃で2日間エー ジングを行い、離型紙から剥離 し、繊維積層体(以下加工布と いう) を得た。尚、本接着剤の 硬化皮膜の軟化温度を測定した ところ170℃であった。

After that, it performs curing for 2 minutes at 120 degrees C, and further, it performs aging for two days at 40 degrees C, and exfoliates from release paper, it obtained fiber laminated body (henceforth machining cloth).

In addition, when softening temperature of hardened film of this adhesive was measured, it was 170 degrees C.

#### [0036]

(実施例2) 貼り合わせに基材 2を使用した以外は、実施例1 と同様に加工を行った。

#### [0036]

(Example 2)

It performed machining like Example 1 other than having used base 2 for bonding.

#### [0037]

(実施例3) 貼り合わせに基材 (Example 3) 3を使用した以外は、実施例1 と同様に加工を行った。

#### [0037]

It performed machining like Example 1 other than having used base 3 for bonding.

#### [0038]

(実施例4) 貼り合わせに基材 4を使用した以外は、実施例1 と同様に加工を行った。

#### [0038]

(Example 4)

It performed machining like Example 1 other than having used base 4 for bonding.

#### [0039]

(実施例5) 貼り合わせに基材 5を使用した以外は、実施例1 と同様に加工を行った。

#### [0039]

(Example 5)

It performed machining like Example 1 other than having used base 5 for bonding.

#### [0040]

(実施例6) 貼り合わせに基材 6を使用した以外は、実施例1 と同様に加工を行った。

#### [0040]

(Example 6)

It performed machining like Example 1 other than having used base 6 for bonding.

#### [0041]

[0041]



(実施例7) 貼り合わせに基材 7を使用した以外は、実施例1 と同様に加工を行った。

(Example 7)

(Example 8)

It performed machining like Example 1 other than having used base 7 for bonding.

#### [0042]

[0042]

(実施例8)接着剤配合液をハ ポリウレタン樹脂 大日本イン キ化学工業(株)製 軟化温度4 0℃以下、50℃での溶融粘度

イドラン WLA 302 (水性 It is Hydran about adhesive compounded liquid, **WLA 302** 

50,000Pa・s)/ハイ ドラン WL アシスターC1

(Softening temperature by water-based polyurethane-resin Dainippon Ink & Chemicals, Inc. of 40 degrees C or less, melt viscosity of 50,000 Pa.s in 50 degrees C)

(水分散性ポリイソシアネート

固形分100wt%, NCO含量 Hydran

WL Reed star C1

化学工業(株)製)/ハイドラン

 $1.6 \sim 1.8 \, \mathrm{wt}$ % 大日本インキ (100 wt% of water-dispersible polyisocyanate solid contents, NCO content of 16 to 18 wt% Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

WL アシスターT1(ウレタン 系増粘剤 大日本インキ化学工 /Hydran

WL Reed star T1

(部)で配合した以外は実施例 (Made 1と同様に加工を行った。尚、 本接着剤の硬化皮膜の軟化温度 を測定したところ180℃であ

bγ urethane type thickener Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) It performed machining like Example 1 other than having mixed by =100/10/2 (part).

った。

In addition, when softening temperature of hardened film of this adhesive was measured, it was 180 degrees C.

#### [0043]

[0043]

Die rack

(実施例9)クリスボン 736 7SL (溶剤系ポリウレタン樹

(Example 9)

CRISVON 7367SL

製)/ダイラック L-5442

脂 大日本インキ化学工業(株) (Made by solvent-based polyurethane-resin Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

(黒顔料 大日本インキ化学工 /

業(株)製) /MEK/DMF= 100/15/30/10(部)

L-5442

(Made by black-colors

Dainippon Ink &

で配合した表皮層用配合液を離 Chemicals, Inc.)



ト 大日本印刷(株)・味の素(株) 製)上に塗布厚80μm(we t)で塗布した。直ちにワーナ ーマチスで70℃で1分間予備。 乾燥し、その後120℃で2分 間乾燥を行い表皮層を得た。そ の後の接着層の配合、加工は実 It carries out predrying for 1 minute at 70 施例1と同様に行った。

型紙(DN-TP-APT フラッ It is release paper about compounded liquid for epidermis layers mixed bγ /MEK/DMF=100/15/30/10 (part).

> (DN-TP-APT Flat Dai Nippon Printing Co., Ltd. and Ajinomoto Co., Inc. make) Above

> It applied by 80 micrometer (wet) of spreading thickness.

> degrees C by Warner Matisse immediately, after that, it performed drying for 2 minutes at 120 degrees C, and obtained epidermis layer. It performed blending of subsequent adhesive layer, and machining like Example 1.

#### [0044]

(比較例1) 表皮層は実施例1 と同様に加工を行った。また接 着剤配合液も実施例1と同様に 配合した。この接着剤配合液を 表皮層上に塗布厚120μm (wet)で塗布した。塗布後 直ちに基材1の貼り合わせ(ウ エットラミネート)を行った。 貼り合わせ後、ワーナーマチス で120℃で2分間乾燥を行 い、さらに40℃で2日エージ ングを行い、離型紙から剥離し 加工布を得た。

#### [0044]

(Comparative Example 1)

Epidermis layer performed machining Example 1.

Moreover, it mixed adhesive compounded liquid as well as Example 1.

It applied this adhesive compounded liquid by 120 micrometer (wet) of spreading thickness on epidermis layer.

It performed bonding (wet lamination) of base 1 immediately after spreading.

Warner Matisse performed drying for 2 minutes at 120 degrees C after bonding, and further, it performed aging at 40 degrees C on the 2nd, exfoliated from release paper, and obtained machining cloth.

# [0045]

(比較例2)接着剤配合液を実 施例8と同様とした以外は比較 例1と同様に加工を行った。

#### [0045]

(Comparative Example 2)

It performed machining like Comparative Example 1 other than having made adhesive compounded liquid be the same as that of



#### Example 8.

[0046]

[0046]

(比較例3) 実施例1において (Comparative Example 3) 接着剤配合液よりハイドラン WL アシスターC1(水分散性 hydran ポリイソシアネート 固形分1 00wt%, NCO含量16~1

1と同様に加工を行った。

Set in Example 1, adhesive compounded liquid, WL Reed star C1 (100 wt% of water-dispersible polyisocyanate

solid contents, NCO content Dainippon Ink & 8 wt% 大日本インキ化学工業 . Chemicals, Inc. make of 16 to 18 wt%)

(株)製)を除いた以外は実施例 It performed machining like Example 1 other than having excluded this.

[0047]

[0047]

【表1】

[TABLE 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例3	実施例4	実施例 5
接着剤	100	100	100	100	100
	(WLA 301)	(WLA 301)	(WLA 301)	(WLA 301)	(WLA 301)
架橋剤	10	10	10	10	10
	(アシス)- C1	) <i>(ፕ</i> シスター C1	) <i>(アシス</i> ケー C1	<b>) (アシスター C</b> :	1) (792 <b>9</b> - C1)
表皮層	水系	水系	水系	水系	水系
基材	1	2	3	4	б
接着方法	ト <sup>・</sup> ライラミネート ト・	ライラミネート ト・ラ	イラミネート <u>ト</u> *	ライラミネート ト	・ライラミネート
表皮の状態	0	0	0	0	0
刺雕強度(kg	g/cm) 2.02	2.30	3.08	3.00	3.05
刺離部分	表皮基	材 複式層	材破	湿式層	材破
加工布風合	0	0	0	0	0

Example 1 - 5

Adhesive

Crosslinker

Assistor-C1

Epidermis layer

Water-based

Base

The bond method

Dry laminate

State of epidermis



Peeling\_strength

Exfoliation part

Epidermis-base

Wet layer

Material break

Process cloth texture.

[0048]

[0048]

【表2】

[TABLE 2]

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
接着剤	100	100	100	100
	(WLA 301)	(WLA 301	) (WLA 302	?) (WLA 301)
架橋剤	10	10	10	10
	(7シスター C1)	(7シスター C1	) <i>(ፕ</i> ୬ <i>ℷ</i> タ~ C:	1) <i>(アシスタ</i> ー C1)
表皮層	水系	水系	水系	溶剤系
基材	6	7	1	1
接着方法	ト・ライラミネート	ト・ライラミネート	ト・ライラミネート	トプライラミネート
表皮の状態	Ο	0	0	0
剥離強度(kg/cm)	2.80	2.82	2.00	2.08
<b>剥離部分</b>	発泡層	発泡層	表皮-基材	表皮-基材
加工布風合	0	0	0	0

Example 6 - 9

Adhesive

Crosslinker

Epidermis layer

Base

The bond method

State of epidermis

Peeling\_strength

Exfoliation part

Foaming layer

Epidermis-base

Process cloth texture



[0049]

[0049]

【表3】

[TABLE 3]

	比較例1	比較例 2	比較例3
接着剤	100	100	100
	(WLA 301)	(WLA 302)	(WLA 301)
架播剤	10	10	0
	(アシスター C1)	(アシスター C1)	 )
表皮層	水系	水系	水系
基材	1	1	1
接着方法	ウエットラミネート	ウエットラミネート	ト・ライラミネート
表皮の状態	×	×	0
剥離強度(kg/cm)	1.88	1.78	0.80
剥離部分	表皮-基材	表皮-基材	表皮-基材
加工布風合	×	×	0

Comparative Example 1 - 3

Adhesive

Crosslinker

(Assistor C1)

Epidermis layer

Water-based

Base

The bond method

Wet lamination

State of epidermis

Peeling\_strength

Exfoliation part

Epidermis-base

[0050]

[0050]

[評価基準]

[Evaluation standard]

表皮の状態:加工布の表皮表面 State of epidermis: It observed state on surface

of

の状態(凹凸)を観察した。

of epidermis machining

cloth

<判定>〇:凹凸なし imes:凹 (concave-convex).



凸あり

<Evaluation>

CIRCLE: With no concave-convex \*: It is

concave-convex.

#### [0051]

剥離強度 : 2.5 c m幅のホッ トメルトテープ(BW-2 サン 化成製) を試料表面(合成樹脂 フィルム面)に置いて150℃ で加熱し、ホットメルトテープ を接着した。ホットメルトテー プの幅に沿って試料を切断し た。この試料の一部を剥離し、 基材とホットメルトテープをチ ャックで挟み、オートグラフ(島 津製作所製) で剥離強度を測定 した。得られたデータの平均値 を求め、1 c m幅に換算した。

#### [0051]

Peeling strength It puts hot-melt tape (BW-2 product made from Sun chemical conversion) of :2.5-cm width on sample surface (synthetic-resin film plane), and heats at 150 degrees C, it attached hot-melt tape.

It cut sample along width of hot-melt tape.

It exfoliated in a part of this sample, sandwiched base and hot-melt tape by fastener, and measured peeling\_strength in auto diagrammatic chart (made by Shimadzu).

It calculated average value of obtained data and converted into 1-cm width.

#### [0052]

剥離部分 :上記剥離強度試験 部分を確認した。

#### [0052]

Exfoliation part : It observes sample after の試験後の試料を観察し、剥離 trial of the above-mentioned peeling\_strength trial, it checked exfoliation part.

#### [0053]

り評価した。

<判定>〇:ソフト x:ハー

ド

#### [0053]

加工布風合:加工布を触感によ Machining cloth texture: Tactile sense evaluated machining cloth.

<Evaluation>

CIRCLE: Soft \*: Hard(ware)

#### [0054]

#### 【発明の効果】

かくして本発明により得られる 水性ポリウレタン樹脂系接着剤

#### [0054]

#### [ADVANTAGE OF THE INVENTION]

Manufacturing method of fiber laminated body using water-based polyurethane resin-based を用いた繊維積層体の製造方法 adhesive obtained by this invention in this way,



るいはほとんど含まない繊維積 能となり、表面状態、剥離強度、 合成皮革を提供できる。

は、有機溶媒を全く含まないあ organic solvent is not included at all, or hardly included fiber laminated body, particularly 層体、特に合成皮革の製造が可 manufacture of synthetic leather is attained, it can provide surface state, peeling\_strength, 風合に優れた繊維積層体、特に fiber laminated body excellent in texture, especially synthetic leather.



#### THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"THOMSONDERWENT.COM" (English)
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)